

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **58193449 A**

(43) Date of publication of application: **11 . 11 . 83**

(51) Int. Cl

G01N 27/46

G01N 27/28

(21) Application number: **57075315**

(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

(22) Date of filing: **07 . 05 . 82**

(72) Inventor: **SESHIMOTO OSAMU
KITAJIMA MASAO
KONDO ASAJI**

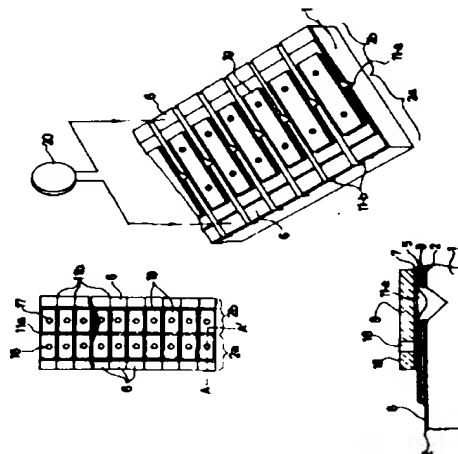
(54) **ION ACTIVITY METER**

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To attain a stable characteristic with a very simple method by a meter wherein metal layers laminated on an insulating support is divided longitudinally and transversely by scratched grooves to form a group of electrodes comprising a plurality of independent segments which are electrically insulated from one another.

CONSTITUTION: A metal layer 2 formed on an insulating support 1 is divided into two parts 2a and 2b in a paired structure by a groove 11-a scratched in a longitudinal direction. With parts of both side ends of the metal layer 2 being masked in a longitudinal direction, a water-soluble layer 3 comprising salt of the metal and an ion selection layer 5 are formed thereon. Metal layers are exposed at both side ends of the metal layer 2 to constitute electric connection terminals 6. On the ion selection layer 5, a bridge 19 formed of a porous member 8 after being subjected to the insulating treatment is adhered through a water non-permeable supporting layer 7 partially including holes.

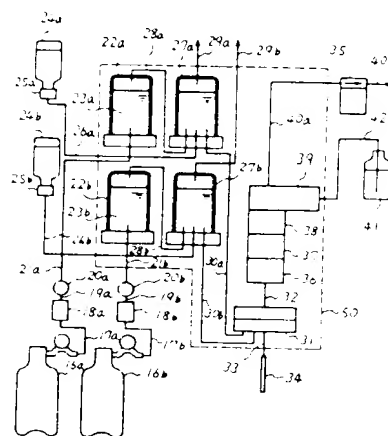


54) BLOOD GAS ANALYSER

(11) 61-22246 (A) (43) 30.1.1986 (19) JP
 (21) Appl. No. 59-142403 (22) 11.7.1984
 (71) HITACHI SEISAKUSHO K.K.(1) (72) RIYUJI TAO(2)
 (51) Int. Cl.: G01N27 26,G01N1 00 G01N33 49

PURPOSE: To reduce the consumption amount of standard gas, by controlling the flow amount of the standard gas to a predetermined one for a first predetermined time when the standard gas and a standard solution are mixed and, thereafter, controlling the same to a minute flow amount set to such a degree that the componential concn. of the gas is not almost changed.

CONSTITUTION: The standard gas from a standard gas bomb 16a is introduced into a humidifier 22a through piping 17a, a flow controller 18, piping 19a, a flow control valve 20a and piping 21a to be mixed with distilled water 23a therein. The standard solution in a standard solution bottle 24a is supplied to a bubbler 27a and mixed with the standard gas which was mixed with the distilled water 23a and saturated with steam in the humidifier 22a. The standard solution with predetermined gas componential concn. is sent to a measuring electrode part through piping 30a. Herein, the flow amount of the standard solution mixed with the standard gas is made large at a mixing early stage and reduced after predetermined gas componential concn. was achieved to reduce the consumption amount of the standard gas and a time required for enabling the starting of analysis is shortened.

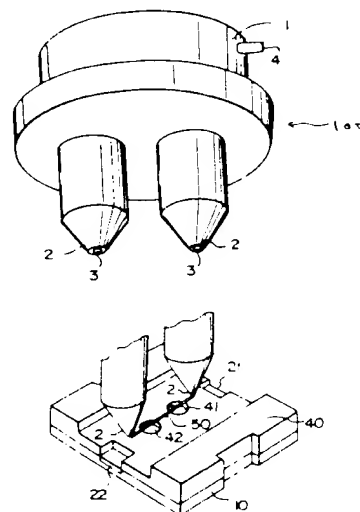


54) MANUFACTURE OF ION ACTIVITY MEASURING INSTRUMENT AND FUSION HEAD USED THEREIN

(11) 61-22247 (A) (43) 30.1.1986 (19) JP
 (21) Appl. No. 59-143460 (22) 11.7.1984
 (71) FUJI SHASHIN FILM K.K. (72) AKIRA YAMAGUCHI(2)
 (51) Int. Cl.: G01N27 46,G01N27 28

PURPOSE: To facilitate the fixing of a porous bridge to an upper support frame by making it possible to easily and certainly fusing the porous bridge onto the upper support frame, by forming a projection onto the upper support frame of an ion activity measuring instrument and fixing the porous bridge by said projection.

CONSTITUTION: A fusion head 100 comprises a body 1 having two leading end parts 2 contacted with a thermoplastic material and depression parts 3 for forming projections to the thermoplastic material are provided to the leading end parts 2 and fusion energy is supplied to the leading end parts 2 from a screw 4. A porous bridge 50 is arranged so as to interpose a spot fusion bonding hole 41 for the spot fusion bonding of a reference solution of which the ion activity is known and the spot fusion bonding hole 42 for the spot fusion bonding of a specimen of which the ion activity is unknown. The leading end parts 2 of the fusion head 100 connected to a fusion energy source are contacted with both end parts of the porous bridge 50 and a support frame 40 and projections are formed to the support frame 40 and, at the same time, both end parts of the porous bridge 50 are fused and fixed to said projections.



⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭58—193449

⑫ Int. Cl.³
G 01 N 27/46
27/28

識別記号

庁内整理番号
7363—2G
7363—2G

⑬ 公開 昭和58年(1983)11月11日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑭ イオン活量測定器具

朝霞市泉水三丁目11番46号富士
写真フィルム株式会社内

⑯ 特 願 昭57—75315

⑰ 発 明 者 近藤朝士

⑱ 出 願 昭57(1982)5月7日

朝霞市泉水三丁目11番46号富士
写真フィルム株式会社内

⑲ 発 明 者 瀬志本修

朝霞市泉水三丁目11番46号富士
写真フィルム株式会社内

⑳ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社
南足柄市中沼210番地

㉑ 発 明 者 北島昌夫

㉒ 代 理 人 弁理士 佐々木清隆 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

イオン活量測定器具

2. 特許請求の範囲

(1) 電気絶縁性支持体上に少なくとも金属層およびイオン選択層を積層するイオン選択電極よりなるイオン活量測定器具において、少なくとも前記金属層が縦横にスクラッチされた溝で分けられ、各片が電氣的に絶縁された複数個の独立した電極群よりなることを特徴とするイオン活量測定器具。

(2) 前記金属層と前記イオン選択層の間に前記金属層の金属と同種の金属の水不溶性塩よりなる層が積層されてなる特許請求の範囲第1項記載のイオン活量測定器具。

(3) 前記金属層と前記イオン選択層の間に前記金属層の金属と同種の金属の水不溶性塩よりなる層および参照電解質層が積層されてなる特許請求の範囲第1項記載のイオン活量測定器具。

(4) 前記溝が前記電気絶縁性支持体の一部に達している特許請求の範囲第1項から第3項の何れ

か1項に記載のイオン活量測定器具。

(5) 最外層が形成される直前に当該層上よりスクラッチされ前記溝が設けられる特許請求の範囲第1項から第3項の何れか1項に記載のイオン活量測定器具。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、イオン濃度又はイオン活量(以後、イオン活量とのみ記載する。)測定用器具に関する。特に本発明は、水性液、血液、血清などの体液中のイオン濃度をポテンシオメトリカルに測定するためのフィルム状イオン選択電極(以下、単にイオン選択電極と呼ぶ。)が複数個連なつた構造を有するものに関する。

本発明のイオン活量測定用器具とは一般に半電池或いはPH電極と称せられているものと類似した構成のものである。

一般に生体液中の K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 HCO_3^- などの無機イオン濃度の測定に慣式のイオン選択電極を用いる方法が広く実施されている。しかし慣式法は針状の電極を生体液中に挿入して

測定する形式のものであり、電極の保守、洗浄、コンディショニング、寿命、破損などの点で管理に難点があり、且つ電極ヘッドを毎回カップ中の被検液に充分に浸漬する必要があるので、多くの被検液量を必要とする。そこで浸漬法の欠点を鑑みて、電極をドライタイプのフィルム状にしたイオン選択電極が公知であり、特開昭52-142584号および米国特許第4,053,381号に開示されている。この電極フィルムは第1図に示すように、絶縁性支持体1

の上に金属層2、金属層の金属と同種の金属の水不溶性塩層3、水不溶性塩と共通の陰イオンをもつ水溶性塩を溶解含有する親水性バインダーマトリックスから成る乾燥させた参照電解質層4とイオン選択層5をこの順に積層した4層積層構造のものである。また参照電解質層4を除いた3層積層構造の電極フィルムが特開昭57-17851号公報で、更にまた水不溶性塩層および参照電解質層の両層を省き、金属層の上に直接イオン交換物質を含むイオン選択層が設けられた2層積層構造

の電極が特開昭48-82897号公報に開示されている。これら電極フィルムでイオン活量を測定するには、第2図に示すように上記の種々の積層構造よりなるフィルム状電極10を2個並べて対構造とし、後述するブリッジ19で連絡して、この電極対に電位差計20を接続し、被検液15と標準液16とをブリッジ19を介して電極フィルム上にそれぞれ微量量（例えば5 μ l～50 μ l）点着し、被検液と標準液間にイオン流を生じ、電極間に起きる電位差を測定する。しかしながらこの様なドライタイプのイオン選択電極にあつては、イオン活量を前記した通り、対電極間に生じる被検液と標準液との示差電位として読み取るので、対電極のそれぞれは電気化学的特性が同一物性であることが重要である。だが、一般的に個々に製造された電極が全く同一の物性を有することは不可能に近く、可及的に近似を示すのがせいぜいである。一方、個々に製造した電極を後で対電極とする利点は、各電極が物理的に隔離出来、電極間の電気的絶縁性を達成するのに有利となる。だが、

また別の課題は、電極構成層（少なくとも金属層）の端縁（以下、エッジと呼ぶ。）が露出していると、イオン活量の測定に好ましくない欠点を生じる場合がある。

すなわち、上述の電極フィルムに、被検液体および標準液体をそれぞれ点着した場合、点着された液体は、各電極フィルムのイオン選択層（又は後記述する保護層が設けられている場合には、保護層）の表面に広がる傾向がある。広がった液体は、電極フィルムの端縁（エッジ）から流れ下り、この流れ下り液は前記電極の種々の構成層をショートしてしまう。そのため、ショートによる不正電位が発生し、あるいは、ショートにより電位がゼロになり、誤った電位差計の読みを与えることとなる。従つて、被検液体又は標準液体によるこのようなショートが起らないようにすることは、電極フィルムにとつて必須であつた。

このような課題をもとづき、特開昭52-142584では、電極フィルムのイオン選択層だけを露出し、その他の部分には水が浸透しない

様に、プラスチック等の水非浸透性の電気絶縁性材料により作られたフレーム内に収納し、1個の測定用セルとするか、又は接着剤のストリップ等を設けて各層間のショートを防ぐアンチショータイニング手段が講じられなければならなかつた。しかし、これらのアンチショータイニング手段も電極フィルム1個毎に加工を施す必要があるため多くの人手を要し、その上、加工が困難であるため完全にアンチショートすることが難かしいことがわかつた。

また、これまで記述したことからも察せられる通り、これらイオン選択電極は1被検液毎に使い捨ての器具であり、従つて、第2図で被検液の測定が行なわれる毎に、測定用セルは電位差計のリード線21および22から切り離され廃棄されなければならない。故に、各被検液の測定毎に、電位差計20のリード線21および22を測定用セルの電極に接続しなければならず、このために生ずる測定毎のリード線と電極間の接触抵抗の変化、バラツキに起因する測定誤差が問題となり、また

測定毎に電位差計を接続し直す手間が大変であつた。

本発明者らは、これら公知技術における欠点を解消すべく鋭意研究を重ねていたが、先に特願昭56-008988号において、

それぞれの長手方向の一端またはその近傍に1個の共通電気的接続端子部を有する2個以上の長尺固体電極および多孔性部材よりなる乾燥したブリッジを複数有した電極群よりなるイオン活量測定器具を提案した。

該発明の一実施例を第3図により更に説明すると、第3-a図は該発明によるイオン活量測定器具を示す平面図で、

標準液用長尺固体電極30と被検液用長尺固体電極31が対を成しており、各電極の一端は金属層2が露呈し、共通電気的接続端子部34を形成し、該共通端子部34はプローブ32を介し、それぞれ電位差計20のリード線21および22に接続されている。上記長尺固体電極30および31は、前述した従来公知のフィルム状電極を長

尺化したものである。

この場合の長さは、フィルム状電極の電気抵抗が測定値に影響を及ぼさない範囲で任意に設定できるものである。そして、一対の長尺固体電極30および31には、はしご状に複数個のブリッジ19が図示の如く設けられている。これら複数個のブリッジ19においては、隣接するブリッジ間での、被検液または標準液の滲み出しによる汚染を防止するよう、ブリッジ間の距離を充分にとるか、または各ブリッジを、被検液または標準液が滲み出さないようにシールすることが望ましい。

以上の如く構成されたイオン活量測定器具では、先に述べたような個々の電極対毎の絶縁化処理を必要とせず、また共通端子部34にプローブ32を介して電位差計20が接続されているため、測定毎の電位差計の接続のしなめしが不要で、手間が省け、且つ安定した測定結果が得られる。しかし逆に共通端子で接続が行なわれているため1測定終了毎に、使用されたブリッジ19は、第3-b図で示すように切り捨てられる必要がある。次

のイオン濃度またはイオン活量度の測定は、切り捨てられたブリッジ19に隣接していた新たなブリッジ19を使用し、同様の操作により行われるものである。しかしこのように複数個のブリッジよりなるイオン活量測定器具にあつても、個々に製造した電極をあとで対稱造としているので、先に述べた物性のバラツキの問題は保留されていた。そこで本発明者等は物性のバラツキもなく、また電極間の電気的絶縁もはかれる発明を個々に既に行つた。特願昭56-108979号では、

導電性層をイオン選択層で被覆することにより、特別のアンチショータイング手段をほとんど必要がないことを見出し、また、極めて簡単な方法で単一電極から電極対が形成されるイオン選択電極を提案した(特願昭57-40398号公報)。上述それぞれの発明によれば、共通支持体上に金属層を形成したのちで被覆層(イオン選択層または保護層)形成前に少なくとも金属層をスクラッチすることにより金属層に溝が設けられて同一物性の電極対が容易に形成され、しかも電気的絶縁

性も充分に得られたものである。

しかし、更に絶縁を完璧にするために金属層に溝形成後、金属層上に前述した水不溶性金属層及びイオン選択層を設けたものである。即ち、第4図に示すように、絶縁性フィルム基板1の上に設けられた金属層2は、電気抵抗の高い水不溶性金属層3によつて切り込み時に形成されたエッジを含む露出部分が被覆されている。それ故、溝11により物理的に離間され絶縁を達成している金属層2は更に前記水不溶性金属層3により絶縁の程度を高めている。また更にその上にイオン選択層5が敷設される結果、金属層2は不測の流下液から完璧に保護され、ショート等が生じる恐れは全く起きないのである。

本発明者等は、これら上述の発明を基に本発明を完成したもので、極めて簡単な方法で且つ安定した特性が得られしかも低コストのイオン活量測定器具を提供できたのである。

即ち本発明は、電気絶縁性支持体上に少なくとも金属層およびイオン選択層を積層するイオン選択

電極よりなるイオン活量測定器具において、少なくとも前記金属層が縦横にスクラッチされた導で分けられ、各片が電気的に絶縁された複数の独立した電極群よりなることを特徴とするイオン活量測定器具である。本発明の一態様は、前記金属層と前記イオン選択層の間に前記金属層の金属と同種の金属の水不溶性塩よりなる層が積層された前記構成のイオン活量測定器具である。また他の態様は前記金属層と前記イオン選択層の間に前記金属層の金属と同種の金属の水不溶性塩よりなる層および参照電解質層が積層されてなる前記構成のイオン活量測定器具である。本発明の具体例は前記スクラッチされた導が前記電気絶縁性支持体の一部に連している上記構成の何れかに該当するイオン活量測定器具であり、別の具体化例は最外層が形成される直前に当該層上よりスクラッチされ前記導が設けられる上記構成の何れかに該当するイオン活量測定器具である。

以下、図面により本発明を更に詳細に説明する。

第5図は本発明の1実施例を示す図で、第5a

の電気接触子を貫通させて金属層と接触する構成とすることも出来る。

以上の如く構成されたイオン選択電極を用いてイオン活量を測定する場合には、電位差計20のリード端子を針状接触端子として金属層の両端面に設けられた電気接続端子部6と接触させた後、前述と同様の方法でブリッジ19に設けられた孔17、18に標準液と被検液をおのふの点着し、両液がそれぞれブリッジ中に拡がり、ブリッジの中ほどで両液の先端界面が接触した後電位差計20に指示される電位差よりイオン活量の測定を行うものである。1測定が終了すると電位差計は他の未使用の電極と接続を止め、同様の操作により繰り返し測定が行える。

本発明は前述した特開昭56-008988号と同様に複数の電極群より構成されているが、本発明では隣接する電極対が導11-bにより完全に絶縁されており、隣接するブリッジ間の被検液または標準液の滲み出しによる汚染も防止され、また使用済電極をいちいち切り離す必要もなく、

図はその平面図、第5b図は第5a図のA-A'線に示される部分断面図および第5c図に斜視図を示す。1は電気絶縁性支持体、2は電気絶縁性支持体上に設けられる金属層、金属層2は長手方向にスクラッチされた導11-aにより、2aおよび2b部に分けられ対構造をなす。金属層2は更に長手方向に交差する導11-bにより独立した複数の電極対を形成する。更に、金属層2は長手方向にその両端面の一部をマスキングして、その金属の水不溶性塩層3およびイオン選択層5を設けている。金属層2の両端面は電気接続端子部6として金属層が露出される。イオン選択層5上に、更に一部孔を有した水不透過性支持層7を介して多孔性部材8よりなるブリッジ19が絶縁化処理されて貼り合わされている。本実施例では金属層2の両端を金属層上に更に積層される電極構成層からマスキングして、金属層2を露出させて電気接続端子部6とする構成例を記載したが、特にこのように電気接続端子部を設けなくて、同一に構成されたイオン選択電極の最外層上より針状

更に共通端子部より最遠部に位置する電極より順次使用せねばならないという制約もない。該発明が電気接続端子部を共通としているので測定の都度、電位差計を接続しなおす必要のない利点はあるが、本発明では任意の長さの電極をカセット状に形成し、電気接続端子上を電位差計のリード端子が無触してスライドする方式、或いはダイヤル式接点にすれば接続のしなやかによる手間もなく、安定した測定が可能となる。また該発明ではその電極の長手方向の長さは、電極の内部抵抗が影響を及ぼさない範囲を制約されたが、本発明ではその問題も起きない。

本発明においては、導を設けることによつて金属層が絶縁され、その結果、同一物性よりなる電極対が発現されている。この導は後記の如く最も一般的には露書き操作によつて設けられるので、通常は第5図に示すようなV型の形状をとる。又、金属層は支持体上に設けた段階で導が形成され、その後水不溶性金属塩層及びイオン選択層を構成するという工程を採用することにより、従来の

イオン選択電極と異なつて導形成時の切りこみ操作に伴う各の露出エッジが形成されないことである。

金属層11間の絶縁は単一の導による離間で十分であるが、より完全を期すならば、二以上の複数の導によつてもよい。また、最も導通の危険の高い金属層11間の外、イオン流の方向と反対側(すなわち外向き)に延がつて他端より流下する液がショートを生じるおそれもあるが若干ながら考えられるので、他端他端は接着剤のストリップス等を設けることで対処できる。

本発明によるイオン選択電極の製造方法は(特開昭57-40398号公報)に開示したと同様手段により作ることができる。即ち、適当な支持体、例えばガラス板、セラミック板、高分子物質シートまたはフィルム、紙等の上に導電性金属薄層を設ける。薄層の形成には従来公知の方法が適用できる。例えば、蒸着法、無電解メッキ法等である。支持体上に金属薄層形成後、第5図に図示するように金属層を縦横にナイフ、刮き針等の

鋭利な刃先で切り開くことで金属層を確実に電気的絶縁が出来、分離できる。本発明の一態様は金属層の切りくず或いは金属層に積層される連続層の影響を受けないためにスクラッチは絶縁性支持体にて及び深さで行われることが好ましい。通常、金属層の厚さの10倍以上の深さでスクラッチされるのが好ましく、例えば金属層を500nm、支持体を100μm~200μm厚としたとき、支持体のスクラッチの深さは5μm~50μmが適当である。金属層の両端面を電気接続端子部として、マスキングする方法としては、公知のレジストを塗布してマスクする方法、「Research Disclosure」誌+19445(1980年6月号)に開示されているアルカリで除去できる液状レジストを塗布してマスクする方法、特開昭56-33537号公報に開示されているニッケルまたはクロムの厚さ5nmないし20nmの蒸着薄膜を設けてマスクする方法、パラジウムの厚さ15nmないし15nmの蒸着薄膜またはインジウムの3nmないし20nmの蒸着薄膜を設けてマスクする方法、

被膜形成能を有し乾燥後の被膜剥離性を有する液状レジスト、例えば、フロンマスク®(ポリ塩化ビニールを主成分とする液状レジスト。古藤産業製)が用いられる。スクラッチによる導が設けられ、そして電気接続端子部をマスクされた金属層はその金属の水不溶性塩に変えられ、又はその金属の水不溶性塩層を金属層の上に設け、必要に応じてその水不溶性金属塩が電解質すなわち前記金属塩のアニオンを含む溶液を接触し内部参照電極を構成する。この水不溶性塩は代表的には当該金属層の金属ハロゲン化物で例えば AgCl 、 Hg_2Cl_2 等からなり、周知の方法、例えば当該金属層を酸化剤(及び酸化剤にハライドイオンが含まれない場合はハライドイオン)含有組成物で被覆又は処理する。ロール被覆、浸漬、積層又はブラッシュ被覆のような慣用方法により、酸化剤を銀へ適用することができる。酸化剤は酸化剤含有酸溶液(たとえば塩酸)のような溶液中に存在させることができる。

有用な酸化剤には、 KCrO_3Cl 、 $\text{K}_3[\text{Fe}(3+)]$

$(\text{CN})_6]$ 、 KMnO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 NH_4VO_3 、 $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(4+)(\text{NO}_3)_6]$ 、および $\text{Fe}(3+)_2(\text{OOC-COO})_3$ がある。好ましい酸化剤は KCrO_3Cl 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 及び $\text{K}_3[\text{Fe}(3+)(\text{CN})_6]$ である。酸化剤を組み合わせて用いることもできる。[Handbook of Chemistry and Physics]、50th Edition The Chemical Rubber Company、1969年発行、第D109-114頁に、本発明に有用な酸化剤に関して更に詳しく記載されている。

用いる酸化剤の量は生成させるハロゲン化銀層の厚さに依存して可変であるが、好ましくは適用量は $0.01 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ である。ハロゲン化銀層として形成させるハロゲン化銀としては塩化銀、臭化銀、灰化銀がある。また電気分解法、更にまた銀の層をワイヤー、箔または支持した薄層として溶融ハロゲン化銀中に浸漬して製造できる。また特開昭52-142584号によれば、他の態様が開示されている。即ち、有用な金属/金属塩(特に Ag/AgX ; Xはハロゲン原子)参照電極要

本は、写真フィルムの製造に常用される技法を用いて製造できる。

前記の如くしてハロゲン化銀層をオーバーコートできる有用な銀層は次のようにして製造した。すなわち、ポリエチレンテレフタレート支持体に細粒塩化銀-ゼラチン乳剤の層を通常の写真フィルム製造技法により、塩化銀として $2.029/m^2$ そしてゼラチン $95mg/m^2$ のカパレシで塗布した。次いでその塩化銀層を、Kodak Developer D-19として知られている標準的な白銀現像液中で室温白光条件下で5分間現像した。この層を充分水洗し乾燥した後、前記の如く塩化銀乳剤でオーバーコートした方法である。これら何れかの方法でハロゲン化処理された電極膜の上に必要に応じて電位安定化のための参照電解質層が従来公知の方法で設けることが出来る。参照電解質層の形成については、特開昭52-142584番、米国特許第4,214,968号および特開昭57-17852号明細書記載の技術を用いることが出来る。イオン選択層は、特定のイオンを選択することができ、

導電性層を、箔、フィルム、支持体上の薄層として使用する時は、一般に約50nmから約50 μm の範囲の厚さであることが望ましい。支持体としては、電極の他の部分を支持することができ、電気絶縁性で電気的に不活性な性質をもつ材料から構成できるものであれば、その材料には特別の制限はなく、広く公知の材料から選択して用いることができる。好ましいのは、セルロースアセテート、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリスチレン等の膜形成性ポリマーから構成したものである。支持体は、一般に約0.05ないし0.5mmの厚さに形成するのが望ましい。

イオン選択層として最も典型的なものは、イオンキャリアー、イオンキャリアー溶媒および親水性有機バインダー（または、疎水性有機バインダーからなるマトリクス）から成るものである。イオンキャリアーとしてはバリノマイシン、環式ポリエーテル、テトララクトン、マクロリドアクテン、エンニナテン群、モノニンシン類、グラミシジン類、ノナクタン群、テトラフェニルボレート、

このイオン選択層も、従来公知の方法で設けることができる。例えば、イオンキャリアーを溶媒に溶解させたものをバインダー溶液中に塗布、乾燥させる。イオンキャリアー濃度は、一般に0.05g \sim 10g/ m^2 、イオン選択層の厚さは、約3 μm \sim 約125 μm 、好ましくは5 μm \sim 50 μm である。

本発明のイオン選択電極は被検液および標準液体がともに水性液体であるので、イオン選択層は水不溶性でなければならない。イオン選択層は水不溶性であれば親水性でも疎水性でもよいが、好ましくは疎水性である。

本発明によるイオン選択電極を構成する物質としては、この分野において公知の電極に使用されているものと同じ物質を使用することができる。

まず、本発明のイオン選択電極の金属層に使用される好ましい導電性金属例としては前記の特許明細書等に開示されている銀、白金、パラジウム、金、ニッケル、銅、アルミニウム、インジウムがある。

環式ポリペプチド等がある。

イオンキャリアー溶媒としてはプロモフェニルフェニルエーテル、3-メトキシフェニルフェニルエーテル、4-メトキシフェニルフェニルエーテル、ジメチルテレフタレート、ジブチルテレフタレート、ジオクチルテレフタレート、ジオクチルフェニルホスフェート、ビス(2-エチルヘキシル)テレフタレート、オクチルジフェニルホスフェート、トリトリルホスフェート、ジブチルセバケート等がある。

疎水性有機バインダーとしては薄膜を形成し得る疎水性の天然又は合成高分子、例えば、セルロースエステル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニルデン、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリカルボネート、塩化ビニル、酢酸ビニルコポリマー等がある。

イオンキャリアー、イオンキャリアー溶媒、疎水性有機バインダー、およびそれらからなるイオン選択層は、特開昭52-142584、米国特許第4,053,381号、同第4,171,246号、同第4,214,968号各明細書および「Research

Disclosure] 誌報文第16113(1977年9月号)に記載の物質および技術を用いることができる。

イオン選択層の材料として、イオン交換体を使用することもできる。イオン交換体を用いる場合には、イオン交換により、イオン含有溶液中のイオン活性変化により生じた電位差応答を測定することになる。

イオン交換体は、カチオン性、アニオン性のいずれであつてもよい。本発明に使用しうる適当なイオン交換体及びこれらを用いるイオン選択層の形成は、特開昭48-82897(特公昭52-47717)に詳述されている。

また、イオン選択層については、測定するイオンが、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- の場合には必須なものであるが、測定するイオンが Cl^- であり、電極が金属層として銀からなり、水不溶性金属塩層として塩化銀からなる構成をとる場合には、イオン選択層は不要である。その代りとして、セルロースエステル(例えば、セルロースアセテ

ートブタレート、セルロースアセテートプロピオネート、加水分解されたセルロースアセテートブタレート等やそれらの混合エステル)などの特開昭55-89741に記載の物質;特開昭53-72622や同54-1384に記載のラタックス等から形成される層を、被検イオン透過性の保護層として設けてもよい。本明細書ではこの被検イオン透過性の保護層もイオン選択層に含める。ブリッジも従来タイプの三層トリラミネートで形成されたものを用いる事もできるがまた、本発明者等によつて先に提案(特開昭56-112030号)した中間層の多孔性層表面が疎水性を有し上部層を無くした部材も用いられる。例えば合成ポリマー繊維からなるパルプと植物性天然繊維からなるパルプの混抄紙、合成ポリマー繊維からなるパルプから抄造した紙、合成ポリマー繊維と植物性天然繊維とからなる混紡織物、植物性天然繊維からなる平織物、セルロースエステルまたは再生セルロースからなる平均孔径 $2\mu m$ 以下のメンブランフィルター、ニトロセルロースを含む平均孔

径 $10\mu m$ 以下のメンブランフィルター、および植物性天然繊維からなるパルプから抄造し圧縮した紙である。更にナイロン糸のようなものも有効に使える。

本発明のイオン選択電極においては、ただ単にスクラッチを行なうことによつて簡単に連続した同一物性の金属層を絶縁された一対の金属層とすることができ、更に別に複数のスクラッチを行なうことにより一対の金属層の組が複数個形成でき、これに酸化・ハロゲン化処理およびイオン選択層または保護層を積層することにより複数個の独立し、且つ連続したイオン選択電極群が容易に形成できることである。

このような電極群よりなるイオン選択電極は物性も均一で取扱いも容易、しかも製造工程も簡単で低コスト等のメリットも有する。以上の記述ではスクラッチが金属層形成直後に行われ、その上に設けられるハロゲン化金属層でスクラッチによるエッジ部が絶縁化処理されたが、他の態様では、最外層形成前、すなわちハロゲン化金属層、また

は電解質層積層直後に金属層をへだてるようにスクラッチを行つてもよい。また、更に他の態様では最外層形成後に最外層上よりスクラッチして金属層を切り離してもよい。但し、この場合、ブリッジに落下された液が多孔性部材の表面を溢流する所謂外部ブリッジングを防止するための手段が講じられる事が望ましい。

本発明のイオン選択電極の製造は、長尺な絶縁性支持体から作る場合を記載したが、長尺な支持体を横に並べたような直方形支持体から電極対毎に裁断して形成することもできる。また、上述の記述では4層または3層積層構造の電極について記載したが、特開昭48-82897号公報に開示されている金属層とイオン選択層からなる2層積層の電極も用いることもできる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は4層積層構造よりなるイオン選択電極を示す1実施例を示す外観図、

第2図はイオン活量の測定法を示す説明図、

第3図は本発明者により先に提案されたイオン

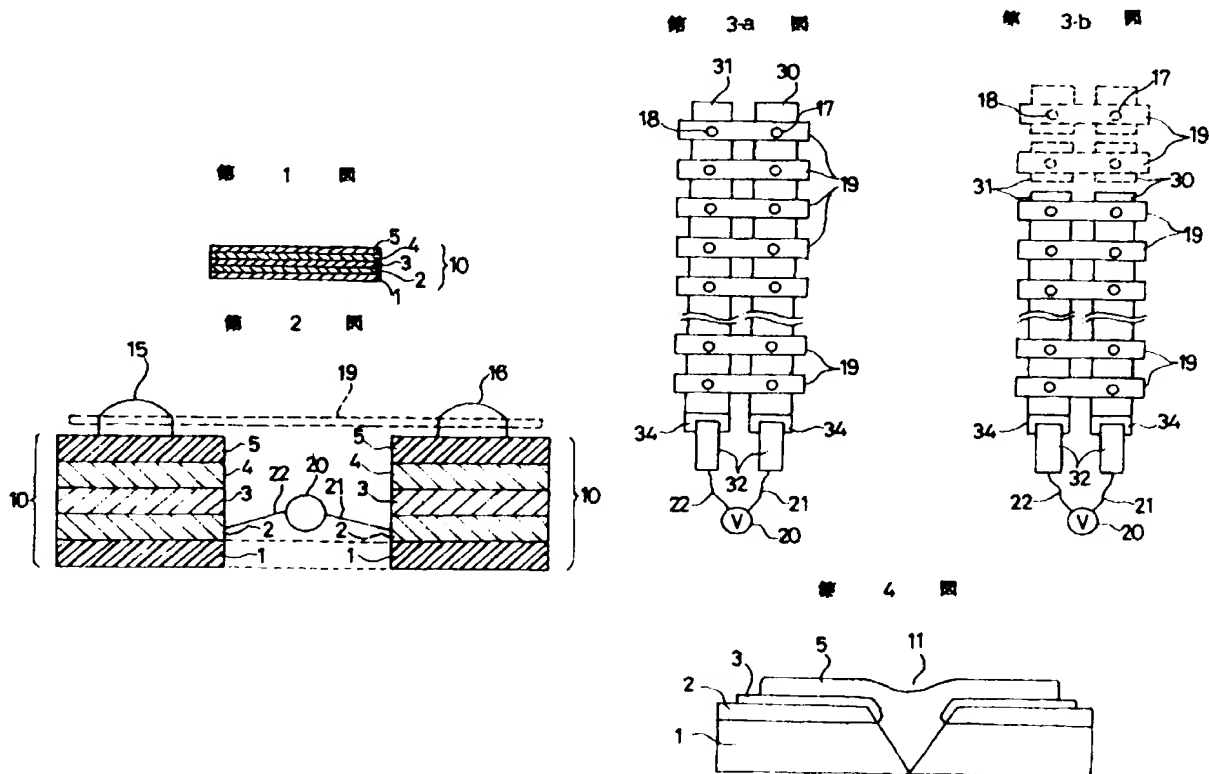
活量測定器具の平面図およびその使用方法を説明する平面図、

第4図はスクラフツテによる様子を示すイオン選択電極の断面図、

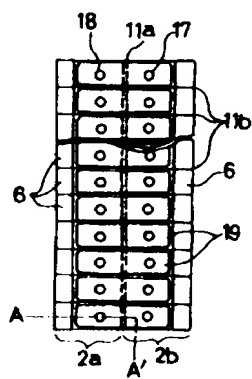
第5a図は本発明の1実施例を示す平面図、第5b図はそのA-A'線で示す部分断面図、第5c図はその斜視図である。

- 1 … 電気絶縁性支持体、2 … 金属層、
 3 … 水不溶性金属塩層、4 … 電解質層、
 5 … イオン選択層、6 … 電気接続端子部、
 7 … 水不透過性支持層、8 … 多孔性部材、
 10 … イオン選択電極、11 … 溝、
 15 … 被検液、16 … 標準液、
 17, 18 … 液点着孔、19 … ブリッジ、
 20 … 電位差計

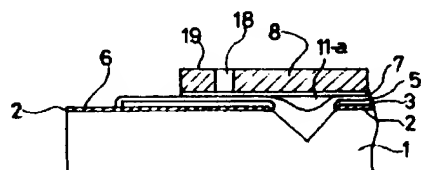
代理人弁理士(8107)佐々木清隆
 (12532)



第 5-a 圖



第 5-b 圖



第 5-c 圖

